

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-505180

(43) 公表日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 J 3/12	1 0 1	9350-4F	
3/03	C F J		
3/075	C F J		
3/12	C F J Z	9350-4F	
		9350-4F	C 0 8 J 3/03 C F J
	審査請求	未請求	予備審査請求 有 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-515664	(71) 出願人	ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)1月4日		ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴ ィッヒ スハーフェン (番地なし)
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)7月7日	(72) 発明者	シェーンヘア, ミヒャエル
(86) 国際出願番号	P C T / E P 9 4 / 0 0 0 0 7		ドイツ連邦共和国 D-67227 フランケ ンタール オットーディルシュトラ ーセ 3
(87) 国際公開番号	W O 9 4 / 1 5 9 9 9	(72) 発明者	アーレルス, ユルゲン
(87) 国際公開日	平成6年(1994)7月21日		ドイツ連邦共和国 D-68649 グロース ーローアハイム ベートーヴェンシュトラ ーセ 32
(31) 優先権主張番号	P 4 3 0 0 3 2 6 . 5	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(32) 優先日	1993年1月8日		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
(31) 優先権主張番号	P 4 3 0 1 5 4 3 . 3		
(32) 優先日	1993年1月21日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54) 【発明の名称】 マイクロパウダー

(57) 【要約】

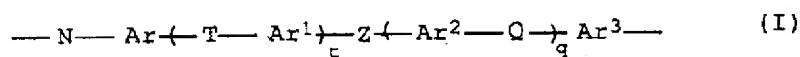
本質的な成分としてポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトン含有しかつ該成分の溶融物のプリリング又は該成分の溶液の噴霧乾燥によって得られる、本質的に平滑な表面構造の球状粒子のマイクロパウダー。

【特許請求の範囲】

1. 本質的に平滑な表面構造の球状粒子のマイクロパウダーにおいて、本質的な成分としてポリアリーレンエーテルスルホンもしくは－ケトンを含むしかつポリアリーレンエーテルスルホンもしくは－ケトンの溶融物のプリリング又はポリアリーレンエーテルスルホンもしくは－ケトンの溶液の噴霧乾燥によって得られることを特徴とするマイクロパウダー。

2. 本質的な成分として

A) 繰返し単位 I :



〔式中、t 及び q は値 0 又は整数 1～3 を表わし；N は－O－基又は－S－基を表わし；T 及び Q は化学結合又は、－O－基、－S－基、C＝O 基、S＝O 基、－SO₂－基、－N＝N－基、－R^aC＝CR^b－基及び－CR^cCR^d－基から選択された基を表わし；R^a 及び R^b はそれぞれ水素原子又は C₁～C₁₀－アルキル基を表わし；R^c 及び R^d はそれぞれ水素原子又は C₁～C₁₀－アルキル基、C₁～C₁₀－アルコキシ基、C₁～C₁₀－アルキルアリール基又は C₆～C₁₈－アリール基を表わし、この場合、これら基はそれぞれフッ素原子及び／又は塩素原子で置換されていてもよく；Z は

C＝O 基、S＝O 基及び－SO₂－基から選択された基を表わし；Ar、Ar¹、Ar² 及び Ar³ は C₆～C₁₈－アリール基を表わし、この場合、この基は、C₁～C₁₀－アルキル基、C₁～C₁₀－アルキルアリール基、C₆～C₁₈－アリール基、C₁～C₁₀－アルコキシ基及びハロゲン原子から選択された置換基を有していてもよい〕

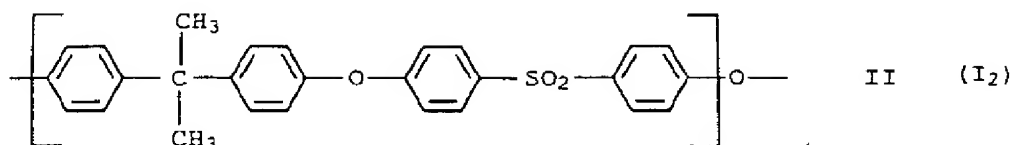
を有するポリアリーレンエーテルスルホンもしくは－ケトン又はランダム共重合体もしくはブロック共重合体及び／又は

B) A を、C－C 二重もしくは三重結合とともに 1 個もしくはそれ以上のカルボニル基、カルボン酸基、カルボキシレート基、酸無水物基、酸アミド基、酸イミド基、カルボン酸エステル基、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキ

サズリン基、ウレタン基、尿素原子、ラクタム基もしくはハロゲン化ベンジル基を有している反応性化合物と反応させることによって得られたポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトン又はランダム共重合体もしくはブロック共重合体を含む、請求項1記載のマイクロパウダー。

3. 本質的な成分として

繰返し単位 I I :



5 ~ 95 モル % 及び

繰返し単位 I I I :



5 ~ 95 モル %

を有するポリアリーレンエーテルスルホンを含む、請求項1又は2記載のマイクロパウダー。

4. 平均粒径 1 ~ 100 μm である、請求項1から3までのいずれか1項に記載のマイクロパウダー。

5. ポリアリーレンエーテルスルホン溶液の噴霧乾燥によって得られ、この場合、溶剤はN-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド又はジメチルホルムアミドである、請求項1から4までのいずれか1項に記載のマイクロパウダー。

6. 本質的な成分としてポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトンを含むマイクロパウダーを製造する方法において、ポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトン溶液を噴霧乾燥することを特徴とする、マイクロパウダーの製法。

7. 水性分散液を製造するための、請求項1から6までのいずれか1項に記載のマイクロパウダーの使用。

8. 水性分散液において、請求項1から7までのいずれか1項に記載のマイクロパウダーを含有していることを特徴とする水性分散液。

9. 被覆において、請求項8記載の水性分散液を使用することによって得られていることを特徴とする被覆。

【発明の詳細な説明】

マイクロパウダー

本発明は、本質的な成分としてポリアリーレンエーテルスルホンもしくは－ケトンを含むしかつ該成分の溶融物のプリリング（prilling）又は該成分の溶液の噴霧乾燥によって得ることができる、本質的に平滑な表面構造の球状粒子のマイクロパウダーに関する。さらに本発明は、該マイクロパウダーの製法及び使用に関する。さらに本発明は、マイクロパウダーを含む水性分散液及び該水性分散液から得られた被覆に関する。

ポリアリーレンエーテルスルホンもしくは－ケトンを基礎とするマイクロパウダーは、自公知であり、かつ例えば金属表面とポリテトラフルオロエチレンとの間の付着助剤として、例えば非付着作用及び良好な滑走挙動を有する被覆を得るために使用される（例えば英国特許第1426342号明細書参照）。この種の公知のマイクロパウダーは、基質を冷却することによって脆化しかつ引き続き粉砕することによって得られる（例えば欧州特許出願公開（EP-A2）第377170号明細書参照）。国際公開番号WO 91/00876から、ポリアリーレンエーテルスルホンからなるマイクロパウダーが、ポリアリーレンエーテルスルホ

ンを液体を用いてペーストに加工し、該ペーストを強力な攪拌下で水中で乳化し、かつ該エマルジョンを乾燥することによっても得ることができることが明らかである。粉砕によって得られるマイクロパウダーは、不規則な稜のある表面を常に有している。このことは、例えば粉末の流動性及び嵩密度ならびに流動床中の粉末の挙動に不利に作用する。さらに表面は、多くの使用目的に必要とされているように著しく均一に被覆されえない。剪断速度の作用下でエマルジョンから得られたマイクロパウダーは、卵形ないし細長い粒子を有しており、このような粒子は、粉砕された粒子と同様に、被覆すべき表面に不満足に施与される。英国特許第2151202号明細書から、ポリスルホンからなる膜で包まれた油状物質からなるマイクロカプセルは、公知であり、このマイクロカプセルは、相応する溶液を加圧ノズルで噴霧することによって得ることができる。特定の使用には著

しく平滑な表面構造を有する粒子が要求されるため、上記のエマルジョンから得られた粒子ならびにマイクロカプセルは、この要求を満たすものではない。また欧州特許出願公開第2441047号明細書には、非晶質熱可塑性プラスチックの溶液が噴霧乾燥される場合には、多孔質表面を有する小さな粒子が得られることが記載されている。

従って本発明の課題は、均一な表面を有する球状粒子からなる、ポリアリーレンエーテルスルホンもしくは

はーケトンを基礎とするマイクロパウダーを提供することであった。

上記課題は、本発明によるマイクロパウダーによって解決される。

本発明によるマイクロパウダーは、本質的な成分としてポリアリーレンエーテルスルホンもしくははーケトン含有している。自明のことながら該粉末は、ポリアリーレンエーテルスルホンとポリアリーレンエーテルケトンの混合物を含有してもよい。本発明によるマイクロパウダーは、意外にも、ポリアリーレンエーテルスルホンもしくははーケトンを溶融もしくは溶解するか又はその粘度を適当な液体で減少させ、かつ引き続きプリリングもしくは噴霧乾燥することによって得ることができる。

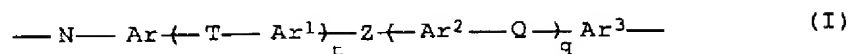
本発明によればこのようにして得られた粒子は、均一でありかつ丸みをもち、かつほぼ無孔質の表面を有している。平均粒径（体積平均値）は、通常 $1\mu\text{m}$ もしくはそれ以上である。該平均粒径は、この値を下回っていてもよいが、しかしながら殆どの場合には該平均粒径は、 $0.5\mu\text{m}$ を下回らない。通常、平均粒径は、 $80\mu\text{m}$ まで可能である。平均粒径が僅かにより大きい、例えば $100\mu\text{m}$ であることも可能である。より大きな平均粒径は、通常、殆どの場合の使用にとって、特に水性分散液の製造にとって利点はない。有利に平均粒径は、 $2\sim 70\mu\text{m}$ 、特に $2\sim 50\mu\text{m}$ 、

例えば $5\sim 50\mu\text{m}$ である。殊に有利に平均粒径は、 $1\sim 20\mu\text{m}$ 、特に $1\sim 10\mu\text{m}$ である。粒子は本質的に充実であり、即ち、該粒子は中空ではなくかつ通常該粒子の基礎となっているポリアリーレンエーテルスルホンもしくははーケトン

の密度を有している。しかし粒子の密度は、例えば少量のガスが包含されている場合にはこれを僅かに下回っていてもよい。

本発明によるマイクロパウダーは、狭い粒度分布を示す。粒度分布の幅の尺度として、相対スパン係数 (relative Spanfaktor) Δ が記載される (A. H. Lefebvre: "Atomization and Sprays", Hemisphere Publising Corporation, 1989, 100頁, 方程式3.40参照)。本発明によるマイクロパウダーの相対スパン係数 Δ は、通常1~2である。しかし該相対スパン係数 Δ は、この値を上回っていてもよいが、しかしながら殆どの場合には2.5を超えない。有利にスパン係数は、約1.5までである。殊に有利にスパン係数は、1未満である。

本質的な成分Aとして本発明によるマイクロパウダーは、ポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトンを含む。該化合物は、繰返し単位 I :



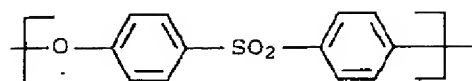
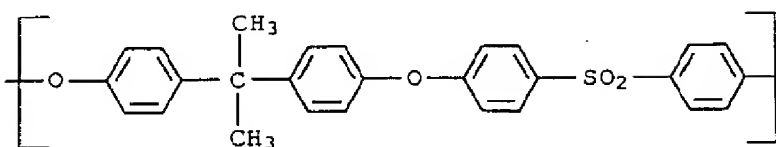
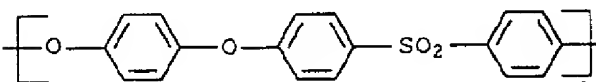
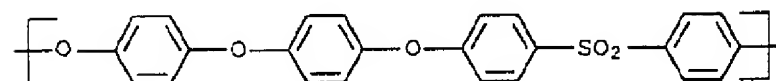
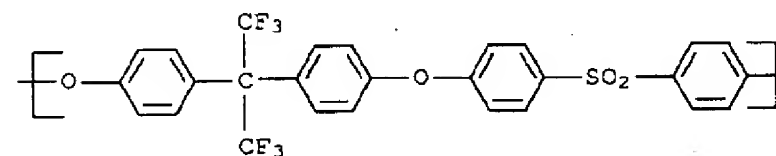
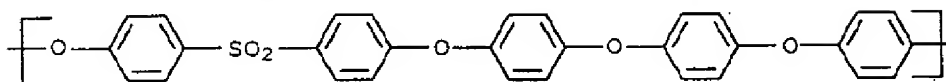
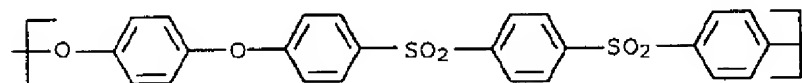
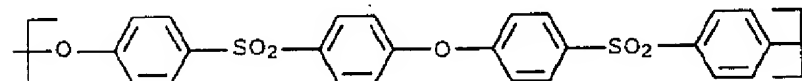
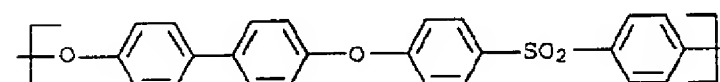
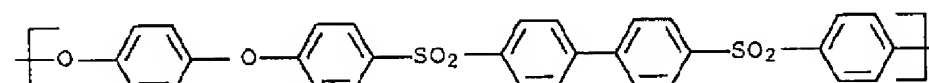
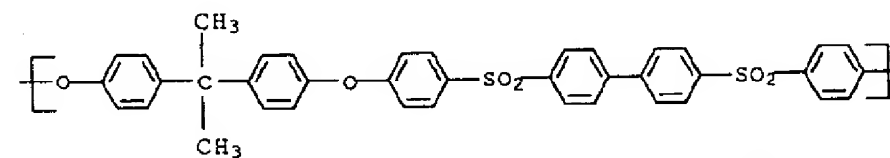
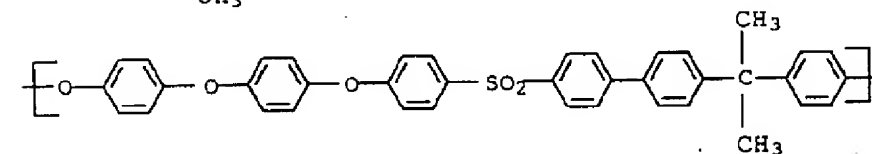
を含む。

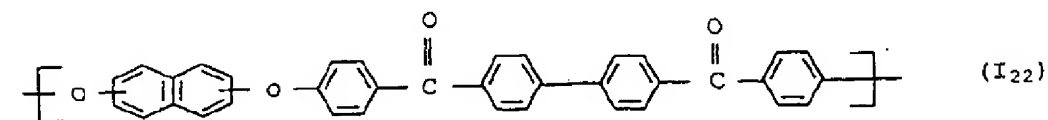
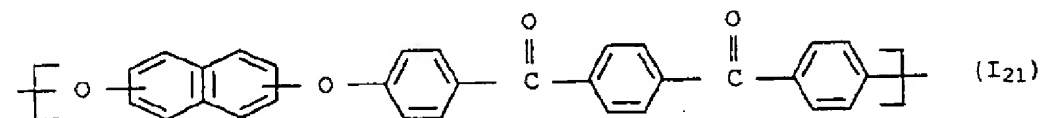
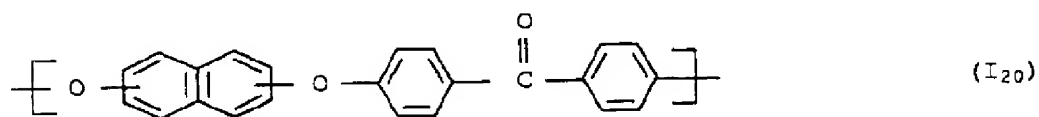
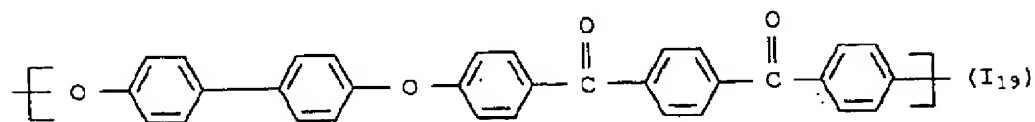
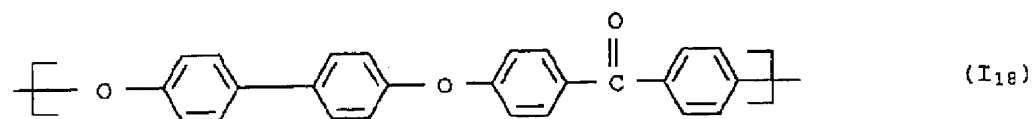
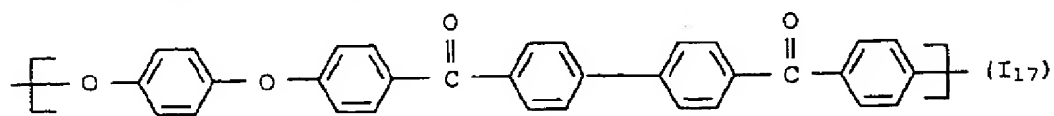
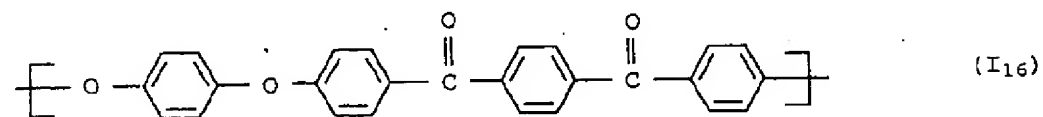
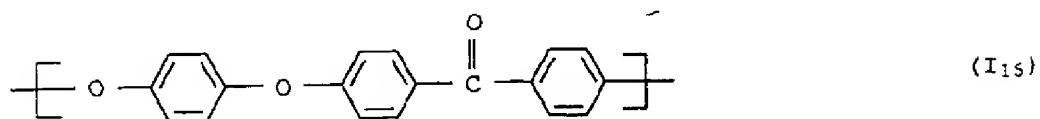
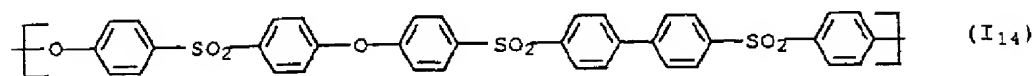
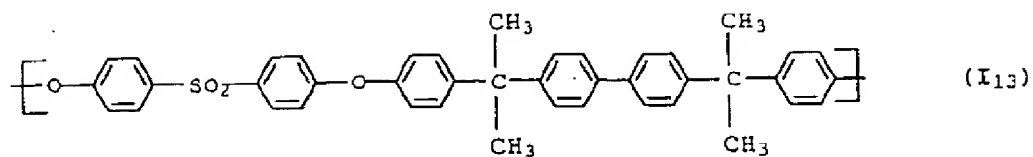
この場合、 t 及び q は、相互に無関係に同じであるか又は異なっておりかつ値0又は整数1~3である。 N は、 $-\text{O}-$ 基又は $-\text{S}-$ 基を表わし、有利に $-\text{O}-$ 基である。相互に無関係に T 及び Q は、同じであるか又は異なっている。この T 及び Q は、化学結合を表わしてもよいし、 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{S}-$ 基、 $\text{C}=\text{O}$ 基、 $\text{S}=\text{O}$ 基、 $-\text{SO}_2-$ 基、 $-\text{N}=\text{N}-$ 基、 $-\text{R}^a\text{C}=\text{CR}^b-$ 基及び $-\text{CR}^c\text{R}^d-$ 基から選択された基を表わしてもよい。これら基の中では、 $-\text{O}-$ 基、 $\text{C}=\text{O}$ 基、 $-\text{SO}_2-$ 基及び $-\text{CR}^c\text{R}^d-$ 基は、特に有利である。有利に T 及び Q は、化学結合でもある。 R^a-R^d は、相互に無関係に同じであるか又は異なっておりかつそれぞれ水素原子又は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ -アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基もしくは t -ブチル基、特に水素原子又はメチル基を表わす。さらに R^c 及び R^d は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ -アルコキシ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ -アルキルアリール基又は $\text{C}_6\sim\text{C}_{18}$ -アリール基を表わしてもよい。有利な基には、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基 t -ブトキシ基、ベンジル基及びフェニル基が挙げられる。上記の基は、それぞれフッ素原子及び/又は塩素原子で置換されていてもよい。例とし

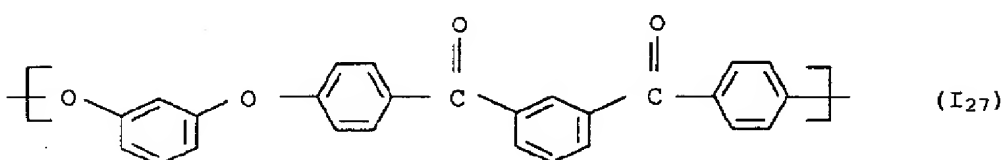
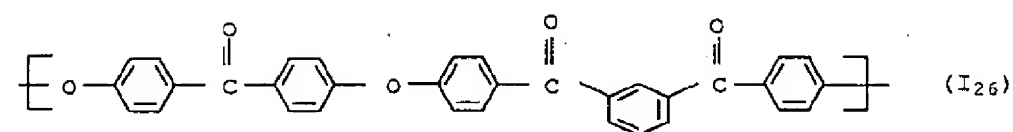
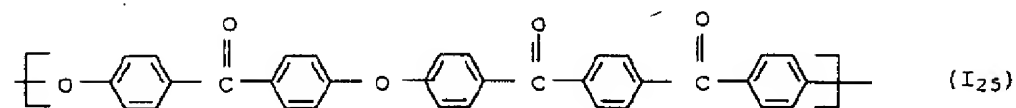
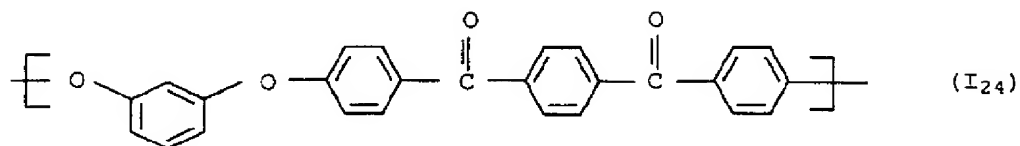
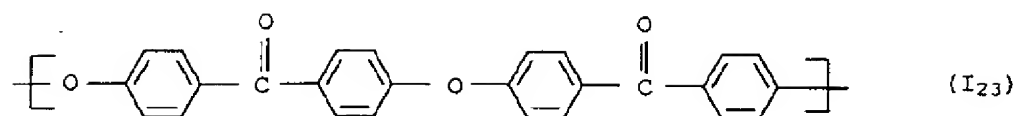
てトリフルオロメチル基もしくはp-クロロフェニル基が挙げられる。本発明によればZは、C=O基、S=O基及び-SO₂-基から選択された基であり、この場合、C=O基及び-SO₂-基は、特に有利で

ある。Ar~Ar³は、相互に無関係に同じ意味を表わしてもよいし、相互に異なってもよい。本発明によればAr~Ar³は、C₆~C₁₈-アリール基を表わす。この基には、フェニル基、ビフェニル基及びナフチル基が挙げられる。有利にはアリール基は、置換されていないが、しかしC₁~C₁₀-アルキル基、C₁~C₁₀-アルキルアリール基、C₆~C₁₈-アリール基、C₁~C₁₀-アルコキシ基及びハロゲン原子から選択された置換基を有していてもよい。適当な置換基の例は、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ペンチル基、n-ヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ベンジル基、エチルフェニル基、フェニル基、フッ素原子又は塩素原子である。

次に有利な繰返し単位Iの幾つかを記載する：

(I₁)(I₂)(I₃)(I₄)(I₅)(I₆)(I₇)(I₈)(I₉)(I₁₀)(I₁₁)(I₁₂)





本質的な成分Aとして、構造単位 (I₁)、(I₂)、(I₂₅) 又は (I₂₆) を有するポリアリーレンエーテルスルホンもしくはーケトンを含むマイクロパウダーは、殊に有利である。このようなマイクロパウダーには、例えば、本質的な成分Aとして、構造単位 (I₁) 0～100モル%、特に5～95モル%及び構造単位 (I₂) 0～100モル%、特に5～95モル%を有するポリアリーレンエーテルスルホンを含むマイクロパウダーが挙げられる。

ポリアリーレンエーテルスルホンもしくはーケトンは、ポリアリーレンエーテルセグメントと他の熱可塑性ポリマー、例えばポリアミド、ポリエステル、芳香族ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリシロキサン、ポリイミド又はポリエーテルイミドのセグメントが存在する共重合体もしくはブロック共重合体であってもよい。共重合体中のブロッカーもしくはグラフト側鎖の分子量は、通常1000～30000g/モルの範囲内である。異なる構造のブロックは、交互に配置されていてもよいし、統計的に配置されていてもよい。共重合体もしくはブロック共重合体中のポリアリーレンエーテルスルホンもしくはーケトン

の重量による含量は、通常少なくとも3重量%、有利に少なくとも10重量%である。ポリアリーレンエーテルスルホンもしくはケトンの重量による含量は、97重量%までであってもよい。ポリアリーレンエーテ

ルスルホンもしくはケトン90重量%まで含有する共重合体もしくはブロック共重合体は、有利である。ポリアリーレンエーテル20~80重量%を含有する共重合体もしくはブロック共重合体は、特に有利である。

ポリアリーレンエーテルスルホンもしくはケトンは、任意の末端基、例えばハロゲン原子、メトキシ基ベンジルオキシ基、フェノキシ基又はアミノ基を有することができる。有利な末端基は、ハロゲン原子又はメトキシ基である。

通常ポリアリーレンエーテルスルホンもしくはケトンは、15000~60000 g/molの範囲内の平均分子量 M_n （数平均）及び相対粘度0.25~0.95 dl/gを有している。相対粘度は、ポリアリーレンエーテルスルホンもしくはケトンの可溶性に応じて、1重量%のN-メチルピロリドン溶液中で、フェノール及びジクロロメタンからの混合物中で、又は96%の硫酸中でそれぞれの場合に20℃ないしは25℃で測定される。

成分Aとして考慮されるポリアリーレンエーテルスルホンもしくはケトンは、自体公知でありかつ自体公知の方法で製造することができる。ポリアリーレンエーテルスルホンもしくはケトンは、例えば、芳香族ビスハロゲン化合物と芳香族ビスフェノールのアルカリ金属複塩との縮合によって得られる。ポリアリ

ーレンエーテルスルホンもしくはケトンは、例えば、触媒の存在下での芳香族ハロゲン化フェノールのアルカリ塩の自己縮合によって製造することもできる。ドイツ国特許出願公開第3843438号明細書には、例えば適当なモノマーの詳細な一覧が示されている。適当な方法は、とりわけ米国特許第3441538号明細書、同第4108837号明細書、ドイツ国特許出願公開（DE-A1）第2738962号明細書及び欧州特許出願公開（EP-A1）第361号明細書に記載されている。ポリアリーレンエーテルケトンは、とりわけ国際公開番号WO 84/03892に記載されているとおり、求電子（フリーデルクラフツ）重縮

合によって得ることもできる。求電子重縮合の場合にはカルボニル橋の形成のために、ジカルボン酸クロリドもしくはホスゲンが、水素原子（求電子置換基によって交換可能である）2個を有する芳香族化合物と反応するか或いは、酸クロリド基及び置換可能である水素原子を有する芳香族カルボン酸クロリドがそれ自体と重縮合する。

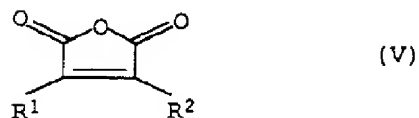
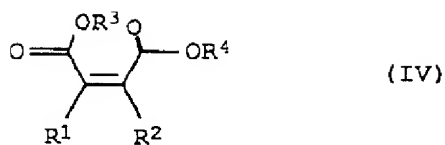
ポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトンAの合成のための有利な処理条件は、例えば、欧州特許出願公開第113112号明細書及び同第135130号明細書に記載されている。無水アルカリ金属炭酸塩、特に炭酸カリウムの存在下での非プロトン性溶剤、特にN-メチルピロリドン中でのモノマーの反応は、

特に適当である。モノマーを溶融物の形で反応させることは、多くの場合に同様に有利であると判明している。

本発明によればマイクロパウダーは、本質的な成分Bとして、ポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトンAを反応性化合物と反応させることによって得られるポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトン含有していてもよい。反応性化合物は、C-C二重もしくは三重結合とともに1個もしくはそれ以上のカルボニル基、カルボン酸基、カルボキシレート基、酸無水物基、酸イミド基、カルボン酸エステル基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、オキサゾリン基、ウレタン基、尿素原子、ラクタム基もしくはハロゲン化ベンジル基を含有している。

典型的な適当な化合物は、例えばマレイン酸、メチルマレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、その無水物及びイミド、フマル酸、該酸のモノーもしくはジエステル、例えばC₁~C₁₈-アルカノール、該酸のモノーもしくはジアミド、例えばN-フェニルマレインイミド、マレイン酸ヒドラジドである。

有利に α , β -不飽和ジカルボン酸ないしはその無水物、下記の一般構造式：



〔式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は相互に無関係に水素原子及び $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基を表わす〕で示されるジエステル及びモノエステルは、使用される。

特に適当な化合物は、マレイン酸無水物、フマル酸、及びイタコン酸である。

ポリマーと反応性化合物は、例えば芳香族溶剤中で相互に反応することができる。クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン及び N -メチルピロリドンは、特に適当な溶剤であると判明している。この場合には通常常用のラジカル重合開始剤が使用される。反応は、通常 $75 \sim 150^\circ\text{C}$ で実施される。反応生成物は、常用の沈殿剤、例えば低分子量アルコール及びケトンを用いた沈殿又は溶剤の除去（例えばベント式押出機、薄膜式蒸発機での）によって得られる。

しかし反応成分は、例えば温度 $270 \sim 350^\circ\text{C}$ で熔融物の形で連続的もしくは回分的に処理する混合装置（例えば一軸もしくは二軸スクリュウ型押出機、

混練機）中で反応させることもできる。

この場合には反応性化合物は、有利に液体の形で、特に混合装置の混練帯域内でポリマーの熔融物に添加される。

有利に、本発明によるマイクロパウダーの場合にはポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトンBとして、改質されたポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトンAは使用され、この化合物は、未改質のポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケトンA $80 \sim 99.9$ 重量%、特に $90 \sim 99$ 重量%を反応性化合物 $0.1 \sim 20$ 重量%、特に $1 \sim 10$ 重量%と反応させることによって得られたものである。

成分Bとして、無水マレイン酸0.1～1.5重量%とグラフトしたポリアリーレンエーテルスルホンは、特に有利である。この場合には、単位I₁ 5～95モル%及び単位I₂ 5～95モル%を含有するポリアリーレンエーテルスルホンは、有利である。

この場合には、式I₂及びI₁の単位80～95モル%、特に85～95モル%及び相応して式I₁ないしはI₂の単位5～20モル%、特に5～15モル%を含有するポリアリーレンエーテルスルホンは、特に記載される。

ラジカル重合開始剤として通常、専門書（例えばJ. K. Kochi, "Free Radicals", J. Wiley, NewYork, 1973）に記載されている化合物は、使用することが

きる。

通常、ラジカル重合開始剤は、使用されるポリアリーレンエーテルスルホンもしくはケトンAに対して約0.01～約1重量%の量で使用される。自明のことながら種々のラジカル重合開始剤の混合物を使用することもできる。

本発明によればマイクロパウダーは、成分A及びBからなる混合物を含有していてもよい。本質的な成分とともに、マイクロパウダーは、さらに例えば別の添加剤、例えば防炎剤、染料又は安定化剤40重量%までを含有することができる。

ポリアリーレンエーテルスルホンもしくはケトンの噴霧乾燥は、処理条件下で不活性であるガス、例えば空気もしくは窒素中での熔融物又は溶液の微粒化によって行なわれる。有利にポリアリーレンエーテルスルホンもしくはケトンは、噴霧前に溶剤中に溶解される。

溶剤として、双極子非プロトン性液体は適当である。この適当な溶剤には、N-置換酸アミド、スルホキシド及びスルホンが挙げられる。例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン（スルホラン）又はジフェニルスルホンである。この中ではN-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及びジメチルホルムアミドは、特に有

利である。特に難溶性であるポリアリーレンエーテルケトンについては、とりわけジフェニルスルホン、ジトリルスルホン又はトリフルオロ酢酸は、溶剤として適当である。

微粒化温度を、熔融物もしくは溶液が微粒化に適当である粘度を有する程度に選択することもできるし、溶液の固体含量を、溶液が特定の微粒化温度の場合に適当な粘度を有する程度に選択することもでき、この場合、後者が有利である。溶液の減少された粘度は、微粒化温度の場合には8000 mPa sまでである。該粘度は、この値を上回っていてもよく、例えば10000 mPa sであってもよい。通常、より高い粘度を有する溶液は、微粒化することがより困難である。1000 mPa s 及びそれ以下の減少された粘度は、有利である。5～500 mPa s、特に10～100 mPa sは、特に有利である。

通常、室温を有する溶液が微粒化される。該溶液の粘度を減少させるために、溶剤を高い温度、例えば50～100℃で噴霧することが要求される場合がある。しかしながら、微粒化温度は、通常それぞれの溶剤の沸点を下回る。

微粒化のために空気圧微粒化装置、例えば多材料用ノズル、特に二材料用ノズルは、使用することができる。この例として、ダブル・フローもしくはトリプル・フロー二材料用ノズル (zweiflutige oder dreiflutige

e Zweistoffduesen) が挙げられる。ねじれモーメント又は流れの方向の変更を生じさせるために、二材料用ノズルは、組込部材を有していてもよい。このような組込部材は、ガス側に取り付けられていてもよいし、液体側に取り付けられていてもよい。超音波式微粒化装置を使用することも可能である。

液体の質量処理量に対する微粒化ガスの質量処理量の比は、通常2より大きい。微粒化ガス／液体処理量の比3～10は、特に有利であると判明している。通常、5バールもしくはそれ以上のガス圧が必要とされる。100バール以上のガス圧は、稀にしか必要とされない。通常ガス圧は、10～70バールである。

微粒化後に液滴は、乾燥室、例えば公知の構造様式の噴霧塔中で乾燥することができる (例えばK. Masters: Spray Drying Handbook, Leonhard Hill Books, London 1972参照)。溶剤の蒸発は、常圧で行なうこともできるし、真空中で行

なうこともできる。この場合には、溶剤の蒸発に必要とされる熱は、有利に塔頂部で不活性乾燥用ガスによって供給される。乾燥用ガスとして、とりわけ窒素は適当である。しかし他のガス、例えば二酸化炭素又は空気は、使用することができる。乾燥塔の頭頂部のガス温度は、有利に溶剤の蒸発温度より大きく、かつ室温ないし500℃であることができる。通常、該温度は、100℃もしくはそれ以上である。有利に該温度は、200℃～300℃の

範囲内である。

有利に乾燥用ガスは、液滴と一緒に乾燥塔中を流れ、かつ塔の出口で乾燥物質と一緒に吸引される。塔の出口のガス温度は、粉末の所望の溶剤残量に依存する。該温度は、室温ないし乾燥塔の頭頂部のガス温度より僅かに低い温度であることができる。通常、該温度は、50℃もしくはそれ以上、例えば120℃～170℃である。通常、200℃を超える温度は、必要とされない。

粉末は、通常、常法でフィルタ又はサイクロンによってガス流から分離することができる。本発明によるマイクロパウダーの製造には、有利にフィルタが固体分離に使用される。

本発明によるマイクロパウダーの溶剤残量は、後乾燥装置なしで通常5%以下、特に2%未満である。残留溶剤の含量をさらに減少させるために、噴霧乾燥装置に、後冷却装置と結合していてもよい後乾燥装置が後接続されていてもよい。後乾燥は、例えば流動床中で行なわれる。

噴霧乾燥の場合には、噴霧助剤を共用することもできる。噴霧助剤として、例えば微粒状無機材料、例えば二酸化珪素、疎水性珪酸又は酸化アルミニウム、特にポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。噴霧助剤は、ポリアリーレンエーテルスルホンもしくは一ケ

トンに対して通常0.1～20重量%、特に1～5重量%の量で使用される。

本発明によるマイクロパウダーは、とりわけ表面の被覆に適当である。有利に本発明によるマイクロパウダーは、金属表面の被覆に使用することができる。該マイクロパウダーは、あらゆる種類の対象物、例えば滑り軸受、家庭電化製品又

は電子部材のための滑走性を有する表面又は付着防止性被覆の製造に殊に適當である。これは、例えば流動層被覆法によってか、又はマイクロパウダーの分散液の塗布によって行なうことができる。その上、マイクロパウダーを例えば静電場を用いて表面に吹き付けることによって、表面を被覆することは、可能である。

本発明によるマイクロパウダーは、非溶剤中で、有利に水中で分散することができる。通常、この水性分散液は、マイクロパウダー5～50重量%、特に10～30重量%を含有している。マイクロパウダーとともに、該水性分散液は、他の分散したプラスチックを含有していてもよい。有利なプラスチックは、フッ素含有オレフィン重合体、特にポリテトラフルオロエチレンである。さらに、該分散液に分散助剤、例えばポリビニルアルコールもしくはグリセリンを添加することは、可能である。さらに該分散液は、流動助剤及び顔料を含有していてもよい。該分散液は、例えば表面に吹き付けることもできるし、塗布することもできる。

実施例

粒度の測定

粒度を粒度分析装置（Helos型、Sympatec社）を用いて測定した。この測定にそれぞれの場合にマイクロパウダー1gをH₂O100ml中に、界面活性剤を添加しながら超音波を用いて分散し、かつこのようにして得られた分散液から1mlを取り出し、かつ再度水100ml中に分散した。粒度の測定をレーザー回析測定装置（レーザー回析粒度測定装置 Cilas 715）によって行なった。

例1

粘度52ml/g（フェノールと1,2-ジクロロベンゼンからなる1:1の比の1重量%の溶液中で25℃で測定した）及びボリュウムフローインデックス140ml/10分（360℃で測定した）を有する、本質的に、繰返し単位I₁：



を有するポリアリーレンエーテルスルホンを使用した。N-メチルピロリドン中

の該ポリアリーレンエーテルスルホンの10重量%の溶液を製造した。減少された粘度50 m P a sを有するこの溶液を25℃で超音波式微粒化装置(US 1、7/0.017.16.60型、Lechler社)

中で噴霧した。乾燥室として、直径20 c m及び長さ2 mの乾燥塔を使用した。乾燥用ガスとして使用した窒素は、塔の頭頂部で205℃の温度を有していた。塔の出口での温度は、150℃であった。乾燥用ガスの処理量は、20 k g / 時であり、かつ溶液の処理量は300 g / 時であった。

平滑な表面構造及び平均直径(数平均値)20 p mを有する球状粒子が得られた。この粉末の溶剤残量は、5%であった。該粒子は、図1～3に示されている。

例2

N-メチルピロリドン中の例1に記載されたポリアリーレンエーテルスルホン16重量%からなる混合物を製造した。室温で減少された粘度200 m P a sを有するこの溶液を、液体インサート(Fluessigkeitseinsatz)0.5 m m (970型、Schlick社)を有する空気圧二材料用ノズルで圧力2バールで噴霧した。液体処理量は、300 g / 時であった。温度が220℃である窒素をノズル用ガスとして使用した。乾燥室として例1に記載された乾燥塔を使用した。乾燥用ガスとして、乾燥塔の頭頂部での温度が180℃である窒素を使用した。該塔の出口での窒素の温度は、155℃であった。

平滑な表面及び平均直径(数平均値)6.5 μ mを有する球状粒子が得られた。この場合にはこのマイクロパウダーの96重量%は、24 μ m未満の直径を有

する粒子であった。相対スパン係数は、2.5であった。粒子密度は、1.37 g / m lであり、該粉末の嵩重量は、200 g / lであった。

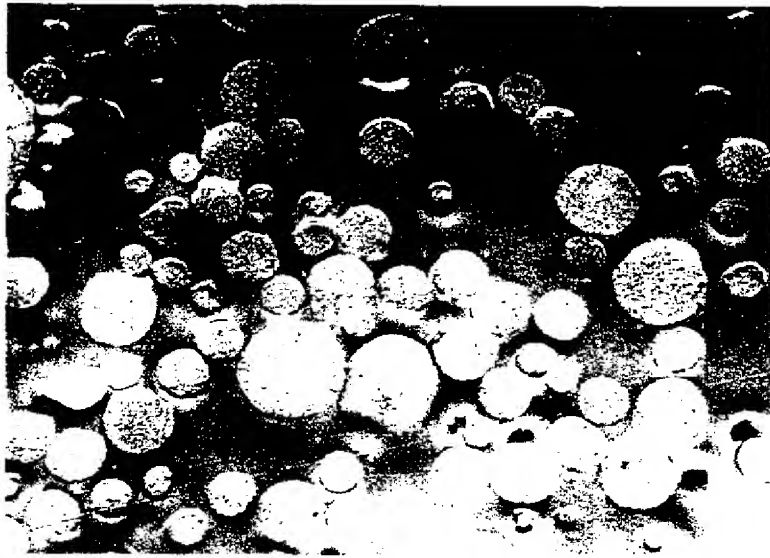
図4及び5は、N-メチルピロリドン中に溶解された、例1に記載されたポリアリーレンエーテルスルホンの、典型的に本発明による噴霧乾燥によって別の試験の場合に得られた粒度分布を示している。

図6及び7は、N-メチルピロリドン溶液から噴霧乾燥された、例1に記載さ

れたポリアリーレンエーテルスルホンからの、別の試験の際に典型的に得られた本発明によるマイクロパウダーの走査形電子顕微鏡写真を示している。

【図1】

FIG. 1

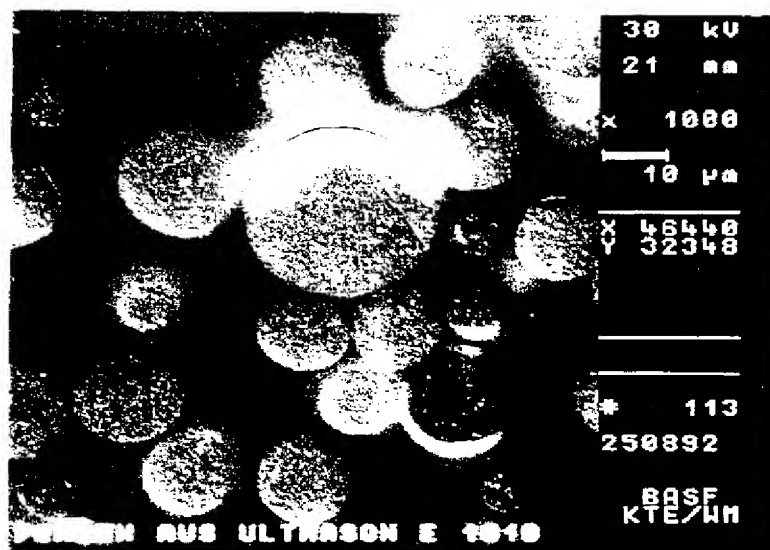


25089201

倍率 530:1

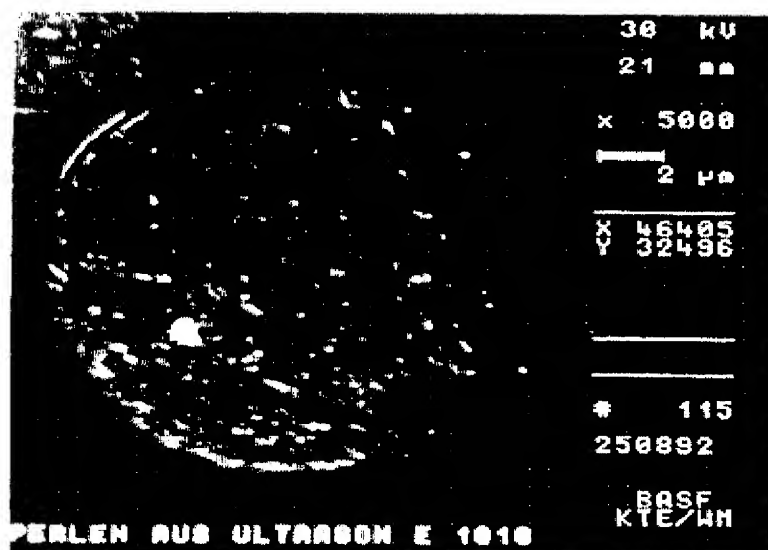
【図2】

FIG.2

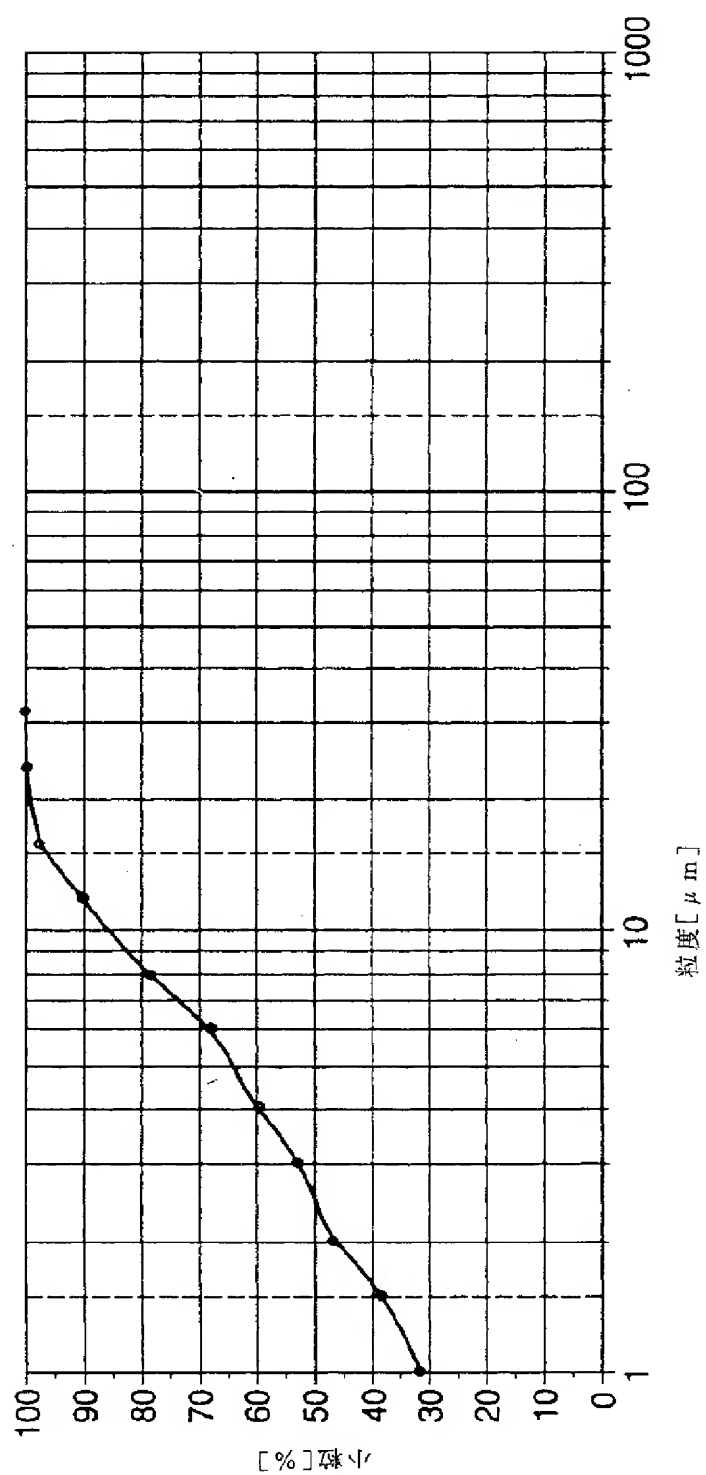


【図3】

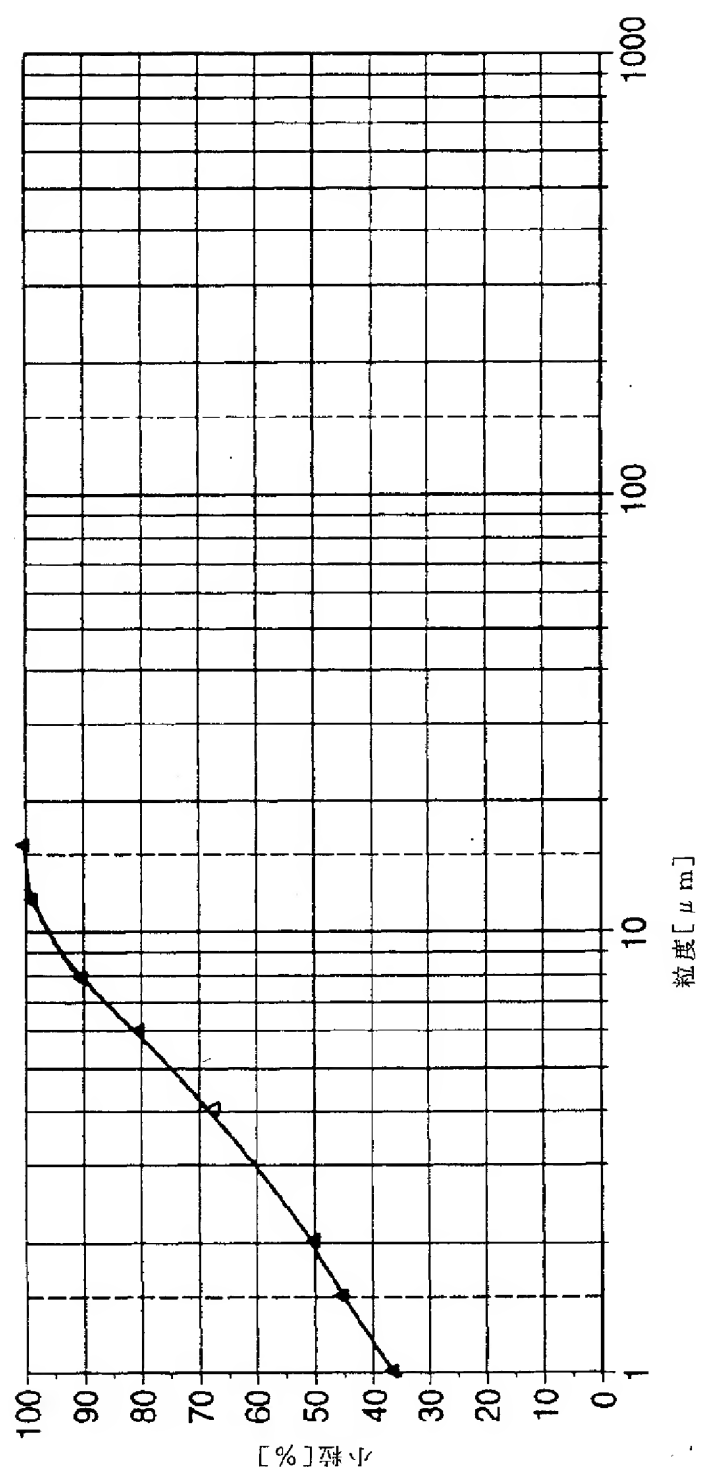
FIG. 3



【図4】



【図5】



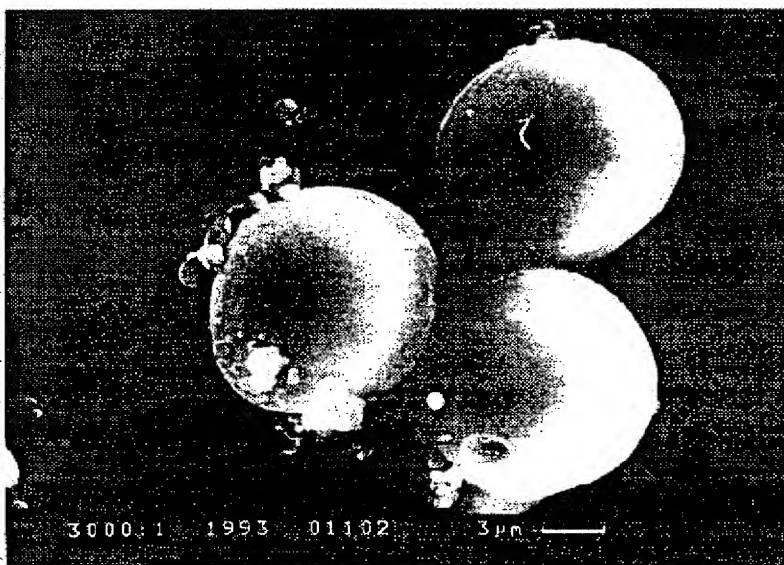
【 図 6 】

FIG.6



【 図 7 】

FIG.7



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 94/00007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C08J3/12 //C08L71:00,C08L81:06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,2 151 202 (NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD.) 17 July 1985	1-5
Y	see claims 1,4 see page 3, line 15 - page 3, line 32 see figure 3; example 7 ---	1-6
Y	DE,A,24 03 660 (INVENTA AG FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG) 8 August 1974 see claims 1-3 see example 1 ---	1-6
A	GB,A,2 000 720 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 17 January 1979 see claims 8,9,11 -----	1,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"B" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 1994

Date of mailing of the international search report

06.06.94.

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallmeesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 94/00007

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2151202	17-07-85	JP-A- 60125245	04-07-85
		AU-B- 546059	15-08-85
		AU-A- 2783584	20-06-85
		DE-A- 3417200	20-06-85
		FR-A- 2556234	14-06-85
		US-A- 4690786	01-09-87
DE-A-2403660	08-08-74	CH-A- 587875	13-05-77
		GB-A- 1394983	21-05-75
		JP-A- 49110791	22-10-74
		JP-B- 54025557	29-08-79
		US-A- 3953401	27-04-76
GB-A-2000720	17-01-79	JP-C- 1331399	14-08-86
		JP-A- 54016378	06-02-79
		JP-B- 56034128	08-08-81
		DE-A, B, C 2829630	18-01-79
		FR-A, B 2396575	02-02-79
		US-A- 4208508	17-06-80

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I
C O S L 71/10	L Q K	9272-4 J	
81/06	L R F	9167-4 J	
// C O S L 71:10			
81:06			

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KP, KR, KZ, L K, LV, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US, UZ, VN

(72)発明者 ブーヘルト, ヘルマン
ドイツ連邦共和国 D-67098 パート
デュルクハイム アン デア ノルツェル
ーエ 8ツェー